



Politechnika Łódzka

Katedra Fizyki Molekularnej

Łódź 21.09.2026

Prof. dr hab. inż. Marcin Kozanecki

e-mail: marcin.kozanecki@p.lodz.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Inny Shkyliuk

zatytułowanej:

“Wytworzenie silnie zorientowanych cienkich warstw nanocelulozy i pochodnych ditiofenowych metodą strefowego odparowania dla elektroniki organicznej i sensorów optycznych.”

Pani mgr Inna Shkyliuk przygotowała swoją rozprawę doktorską w Dziale Nanomateriałów Polimerowych w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi - wiodącym ośrodku badań materiałów polimerowych o światowej renomie. Opieki naukowej nad pracą podjął się dr hab. Tomasz Makowski, prof. CBMiM, doskonały specjalista m.in. w zakresie wytwarzania i charakterystyki silnie zorientowanych układów niskocząsteczkowych i polimerowych. Warto również już na wstępie zaznaczyć, że to właśnie w CBMiM PAN, w zespole prof. Mariana Kryszewskiego zrodziła się idea i powstał pierwszy układ do wytwarzania cienkich, silnie zorientowanych warstw metodą strefowego odparowania rozpuszczalnika (*ang. zone casting*). Metoda ta przez wiele lat była rozwijana zarówno w CBMiM, jak i na Politechnice Łódzkiej w grupie prof. Jacka Ulańskiego stając się ogólnosiwiatowym standardem wykorzystywanym do wytwarzania, w skali laboratoryjnej, cienkich elektroprowadzących warstw z materiałów organicznych. Zapewnia ona nie tylko równomierne pokrycie podłoża, lecz co ważniejsze w przypadku tego typu warstw bardzo silną, jednokierunkową orientację cząsteczek. Oprócz wielu zalet (prostota, niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, szybkość i powtarzalność) należy wspomnieć o dużym wyzwaniu jakim jest optymalizacja procesów nakładania cienkich warstw poprzez strefowe odparowanie rozpuszczalnika. Bardzo wiele parametrów (m.in. temperatura roztworu i podłoża, stężenie roztworu, rodzaj rozpuszczalnika, szybkość dozowania roztworu oraz szybkość przesuwu podłoża) koniecznych do kontrolowania w czasie tego procesu powoduje, że opracowanie procedury wytwarzania cienkich warstw z konkretnego materiału nie jest zadaniem trywialnym. Autorka pracy doskonale poradziła sobie z wyzwaniami jakie niesie metoda *zone casting* i opracowała procedury wytwarzania przy jej użyciu warstw z dwóch typów materiałów: pochodnych ditiofenowych oraz nanocelulozy. O ile wiele różnych materiałów niskocząsteczkowych było przetwarzanych metodą *zone casting* na potrzeby organicznej elektroniki i trudno zaliczyć opracowanie procedury wytwarzania cienkich, zorientowanych filmów tą metodą dla kolejnej grupy tego typu materiałów do badań przełomowych, o tyle wytworzenie warstw z nanocelulozy niewątpliwie nosi znamiona bardzo istotnej nowości naukowej.

Praca ma niestandardowy układ i jest czymś w rodzaju hybrydy klasycznej rozprawy doktorskiej i tzw. „spinki”, przy czym, jedynie część dotycząca warstw z nanocelulozy została dotychczas opublikowana i dołączona w postaci manuskryptów. Całość pracy obejmuje 78 stron maszynopisu oraz dodatkowo kopie dwóch prac naukowych opublikowanych w czasopiśmie *Cellulose* odpowiednio w 2023 i 2025 roku. Praca podzielona jest na 8 rozdziałów poprzedzonych przedmową i, zgodnie z wymogami ustawy, streszczeniami w języku polskim i angielskim. Po krótkim wprowadzeniu, Autorka przedstawia cel swojej pracy, a następnie przechodzi do opisu badań. Dziwi, że w tym ostatnim



Katedra Fizyki Molekularnej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A27
tel. 42 631 32 05, fax 42 631 32 18, www.kfm.p.lodz.pl



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

rozdziale pojawia się sekcja zatytułowana „Część teoretyczna”. Myląca jest zarówno nazwa, jak i umiejscowienie tego podrozdziału. Podrozdział nie prezentuje żadnej teorii, a jedynie stan wiedzy w zakresie roztworowych technik nanoszenia cienkich warstw. Ogólnie brakuje mi rozdziału poświęconego przeglądowi współczesnej literatury i porównania metod roztworowych z innymi technikami wytwarzania cienkich warstw. Warto byłoby również głębiej wprowadzić czytelnika zarówno w świat organicznych materiałów dla elektroniki, wyzwań, które stoją przed naukowcami w tym obszarze, jak i osiągnięć z ostatnich lat. Podobnie rzecz ma się z nanocelulozą. Takie szersze opisanie materiałów będących obiektem badań oraz porównanie różnych technik nanoszenia cienkich warstw z materiałów organicznych powinno stanowić uzasadnienie podjęcia zadań badawczych przedstawionych w pracy. Dodatkowo warto zauważyć, że obecnie coraz większe znaczenie w różnych obszarach naszego życia, w tym również w zakresie wytwarzania urządzeń optoelektronicznych zyskują techniki druku (jakby nie patrzeć również są to metody roztworowe), o których Autorka w ogóle nie wspomina w swojej dysertacji, co uważam za spory brak.

Znalazłem w pracy liczne błędy gramatyczne i literowe utrudniające lekturę, co dziwi w dobie współczesnych edytorów tekstu działających w oparciu o sztuczną inteligencję. Jednak największe moje zastrzeżenia budzi fakt, że przynajmniej część treści jest powtarzana, co pozostawia wrażenie, że Doktorantka nie panuje nad tekstem. Trudno zrozumieć też stwierdzenia „bezymetalicznej” (str. 21), „krystalicznych kropeł” (str. 21), „step monowarstw” (str. 60).

Z istotnych punktów formalnych pragnę poruszyć jeszcze kwestie związane z wkładem Pani mgr Shkyliuk w opracowanie koncepcji badań. Z przedstawionych oświadczeń współautorów, to zagadnienie nie jest dla mnie jasne i prosiłbym o wyjaśnienia w czasie obrony pracy. Warto również w tym miejscu postawić pytanie o spójność przedstawionych w pracy wyników.

Przechodząc do oceny merytorycznej należy stwierdzić, że realizacja postawionych celów wymagała od Doktorantki dużej wiedzy i nakładu pracy, a zaplanowane zadania należały do ambitnych (szczególnie w zakresie wytwarzania warstw z nanocelulozy). Niewątpliwie Doktorantka zadania zrealizowała i cele osiągnęła. Szkoda, że Autorka skupia się jedynie na przedstawieniu udanych prób, nie prezentując porażek. Często opis prób nieudanych jest dużo lepszą lekcją, zgodnie z przysłowiem, że uczymy się na błędach, niż zapoznanie się z końcową, skuteczną procedurą. Taki opis pomógłby czytelnikowi poznać drogę Doktorantki do sukcesu, a także pozwoliłby ocenić w jakim stopniu zaproponowane procedury są zoptymalizowane. Warto też zauważyć, że w pracy brakuje jasno postawionej hipotezy badawczej i zdefiniowania problemu naukowego, jaki Doktorantka chce rozwiązać. Wytworzenie warstw znanymi metodami to raczej wyzwanie inżynierskie/techniczne a nie naukowe. Duże wrażenie robi opracowanie metody wytwarzania warstw z nanocelulozy. To bez wątpienia ciekawy materiał i pokazanie możliwości wykorzystania metody strefowego odparowania rozpuszczalnika nie tylko do orientacji (makro)molekuł, ale również większych obiektów jest dużym osiągnięciem. Wydaje się, że takie silnie zorientowane folie z nanocelulozy mogą mieć również inne zastosowania niż jako nośniki pH-czułych barwników – np. w optyce nieliniowej.

Lektura pracy nasunęła mi również szereg pytań, które pozwałam sobie załączyć poniżej i które to zagadnienia chętnie przedyskutuję w czasie publicznej obrony.

1. Na stronie 13 Autorka prezentuje zalety półprzewodników organicznych i urządzeń elektronicznych wytwarzanych na ich bazie. Otwarte pozostaje pytanie o wady takich rozwiązań.
2. Na stronie 15 Doktorantka pisze, że opracowany przez nią czujnik na bazie fluoresceiny i nanocelulozy jest nietoksyczny. W pracy nie znalazłem żadnych wyników potwierdzających to twierdzenie. Czy prowadzono jakieś badania pod kątem toksyczności?
3. Opisując metody nanoszenia z kropli i na wirujące podłoże Autorka pokazuje, że orientacja molekuł jest prostopadła do powierzchni podłoża (rysunki 1 i 2). Czy zawsze tak jest, a jeśli nie to jakie czynniki determinują ułożenie cząsteczek na powierzchni?
4. Na stronie 23 Autorka stawia śmiałą tezę, że „metoda strefowego odparowania rozpuszczalnika może być z powodzeniem stosowana w produkcji wydajnych organicznych i hybrydowych ogniw fotowoltaicznych (podobna teza powtórzona jest na stronie 69). Czy Doktorantka zna takie rozwiązania działające w skali przemysłowej? Jakie ewentualnie ograniczenia należałoby rozwiązać, aby wspomniana metoda trafiła do świata przemysłu?

5. Na stronach 26-28 podawane są rozmiary cząsteczek organicznych będących obiektem badań. Autorka nie podaje niestety w jakim programie, a przede wszystkim w jakich warunkach zoptymalizowano badane struktury (wspomniany na stronie 27 program Avogadro, zgodnie z wiedzą recenzenta, służy jedynie do wizualizacji cząsteczek). Nie jest dla mnie również jasne o jakich wymiarach mówimy.
6. Na stronie 28 zamieszczone są parametry komórki elementarnej, ale nie wiadomo do jakiego związku i jakiej fazy krystalicznej się one odnoszą. Trudno zakładać, że cząsteczki o znacząco różnej długości (czykolwiek są te wielkości zamieszczone w pracy) tworzą kryształy o identycznych komórkach krystalograficznych.
7. Na stronie 32 opisując warunki pomiarów spektroskopowych i spektrofotometrycznych Autorka podaje średnice wiązek światła. Czy Autorka jest pewna, że wiązki te w przekroju są kołami?
8. Na stronie 39 Doktorantka sugeruje, że fluoresceina może wpływać na zwilżalność podłoża przez zawiesinę nanokryształów celulozy. Cemu nie wykonano odpowiednich pomiarów? Czy fluoresceina może wpływać na prężność par rozpuszczalnika?
9. Jakie zalety posiadają wytworzone w ramach pracy doktorskiej sensory w porównaniu z rozwiązaniami dostępnymi obecnie na rynku biorąc pod uwagę ich czułość i zakres działania? Jaka jest zaleta układów zorientowanych w porównaniu z układami izotropowymi z punktu widzenia ich działania jako sensorów pH?
10. Na rysunku 28 przedstawiono termogram DSC dla TES-ADT – niestety opis eksperymentu jest dla mnie całkowicie niejasny i prosiłbym o wyjaśnienie obserwowanych przemian.
11. Przy opisie rys. 37 Autorka pisze, że pokazane termogramy świadczą o wysokiej czystości badanych próbek. Na jakiej podstawie sformułowano takie stwierdzenie?
12. Wszystkie tranzystory badano w atmosferze powietrza. Zapewne to było powodem, że obserwowane na rysunkach 46 i 47 charakterystyki prądowo-napięciowe wskazują raczej na omowy charakter badanych urządzeń. Dlaczego nie przeprowadzono pomiarów w atmosferze gazu obojętnego? Jakie badania można zaproponować by stwierdzić na ile tlen wpływa na pracę uzyskanych tranzystorów?
13. W podsumowaniu Doktorantka pisze o warstwach z nanokryształów celulozy, że: „W ramach badań zoptymalizowano warunki wytwarzania warstwy, co pozwoliło osiągnąć jednoosiową orientację nanokryształów oraz zapełniło (cyt. zgodny z oryginałem – przyp. recenzenta) ciągłość i powtarzalność procesu produkcji folii o uporządkowanej strukturze w skali makroskopowej.” Jakże konkretnie wyniki pokazane w pracy pokazują, że warunki wytwarzania warstwy zostały zoptymalizowane, a uzyskane warstwy są powtarzalne, a jakie wskazują na możliwość produkcji folii w sposób ciągły?
14. Na ile z warstw nanokrystalicznej celulozy da się usunąć wodę? Czy analizowano ten aspekt?
15. Czy można z nanocelulozy metodą *zone casting* wytworzyć samonośne filmy (zdjąć uzyskane warstwy z podłoża)? Czy podjęto takie próby?

Z innych mankamentów, które zauważyłem w pracy, a które nie wymagają szerszej dyskusji zwróciłbym uwagę na następujące zagadnienia:

1. Rys. 7 jest mylący. W tekście, do którego się odnosi, czytamy o wpływie szybkości dozowania roztworu i rodzaj podłoża. Na rysunku widzimy warstwy uzyskane z różnych materiałów, zatem nie sposób wprost porównać jak szybkość dozowania i podłoże wpływają na morfologię warstwy. Brak w tym miejscu danych dotyczących warunków nakładania tych warstw lub odpowiednich odnośników literaturowych (jeśli obrazy zaczerpnięto z literatury).
2. W pracy dość często pojawiają się wartości liczbowe odnoszące się do parametrów pracy tranzystorów. Niewiele one wnoszą jeśli nie ma odniesienia w całej pracy, ani do najlepszych w tej chwili osiągnięć dostępnych w rozwiązaniach prototypowych, ani do wymogów rynku.
3. Na stronie 30 czytamy o „napięciu drenu” – napięcie to różnica potencjałów, a zatem powinniśmy mówić albo o potencjale drenu, albo o napięciu źródło-dren. Na tej samej stronie wymienione są główne parametry tranzystorów, które odczytuje się z ich charakterystyk, podczas, gdy nagłówek wskazuje, że są to „charakterystyki przejściowe”.
4. Rysunek 19 powinien się znajdować przed rysunkiem 18, ponieważ jest anonsonowany w tekście wcześniej. Podobnie ma się kwestia rysunków 39 i 40.

5. Na stronie 43 Autorka wnioskuje, że efekt wygaszania fluorescencji wynika z agregacji nonokryształów celulozy. Chodziło chyba jednak o agregację barwnika wynikającą z relatywnie dużego stężenia w próbce CNC/FL10.
6. Na rysunku 32 przedstawiono wyniki pomiarów termooptycznych w postaci krzywych różnicowanych. Niestety nie określono, która krzywa odnosi się do grzania, a która do chłodzenia.
7. Na rysunku 23 przedstawione są widma absorpcyjne w zakresie widzialnym (podpis wskazuje, że również w zakresie UV co jest nieprawdą) dla próbek CNC/FL10. Czy widma te były jakoś normalizowane? Jeśli tak to w jaki sposób?
8. Na stronie 45 czytamy, że w zakresie pH 5-12 emisja badanych próbek zmienia się liniowo z pH środowiska. Nie jest to jasne, ponieważ wyniki na rysunkach 26b i 26d nie są zeskalowane w ten sam sposób.
9. Jeśli na rysunku 37b zakres oznaczony jako LC odnosi się do fazy ciekłokrystalicznej to dla związku diC12-BTBTTO temperatura topnienia wynosi nie 152 °C jak pisze Autorka, lecz około 100 °C. Temperatura 152 °C odnosi się do temperatury izotropizacji lub przejścia między fazami ciekłokrystalicznymi.
10. Nie uzasadniono, dlaczego dla diC6-BTBTTO zastosowano inne stężenie roztworu niż dla pozostałych pochodnych ditiofenowych.
11. Polaryzacyjna mikroskopia optyczna w części pracy określona jest jako POM, zaś w części jako PLM.
12. Rysunek 45 pokazuje konfiguracje pomiarowe wykorzystane w pomiarach spektrofluorymetrycznych. Ten schemat powinien znaleźć się znacznie wcześniej (na pewno przed rysunkiem 24!). Dopiero na stronie 63 znalazłem informację jak liczono anizotropię fluorescencji!!! Jak rozumiem, tajemnicze „r” w tabeli 1 zamieszczonej na stronie 42 odnosi się właśnie do tej wielkości fizycznej.

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji praca p. mgr Inny Shkyliuk ma dużą wartość poznawczą i wnosi istotny wkład w rozwój dyscypliny. Zawarte w recenzji uwagi krytyczne i poruszone kwestie dyskusyjne nie podważają głównych osiągnięć i wniosków przedstawionych w rozprawie i nie mogą wpływać na jej pozytywną ocenę.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Inny Shkyliuk **spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim**, określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669).

Wnioskuje o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

